

534, 173

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
21. Mai 2004 (21.05.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/041835 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C07F 15/00**

Main (DE). BACH, Ingrid [DE/DE]; Gartenstrasse 2,
65812 Bad Soden (DE). SPREITZER, Hubert [DE/DE];
Bruno-Taut-Strasse 20, 68519 Viernheim (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/012279

(74) Anwälte: DÖRR, Klaus usw.; Industriepark Höchst, Geb.
F 821, 65926 Frankfurt am Main (DE).

(22) Internationales Anmeldedatum:
4. November 2003 (04.11.2003)

(81) Bestimmungsstaaten (national): CN, JP, KR, US.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT,
BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR,
HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 51 986.2 8. November 2002 (08.11.2002) DE

Erklärung gemäß Regel 4.17:
— Erfindererklärung (Regel 4.17 Ziffer iv) nur für US

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): COVION ORGANIC SEMICONDUCTORS
GMBH [DE/DE]; Industriepark Höchst, Geb. F 821,
65926 Frankfurt am Main (DE).

Veröffentlicht:
— mit internationalem Recherchenbericht

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): STÖSSEL, Philipp
[DE/DE]; Hortensien-Ring 17, 65919 Frankfurt am

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: PALLADIUM AND PLATINUM COMPLEXES

(54) Bezeichnung: PALLADIUM- UND PLATIN-KOMPLEXE

(57) Abstract: The invention relates to novel metallo-organic compounds which are phosphorescence emitters. Such compounds can be used as active components (functional materials) in a range of different applications which form part of the electronics industry in the broadest sense. The inventive compounds are described by the formulae (1), (1a), (2), (2a), (3), (4), (5), (6), (7) and (8).

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung beschreibt neuartige metallorganische Verbindungen, die Phosphoreszenz-Emitter sind. Derartige Verbindungen sind als Wirkkomponenten (= Funktionsmaterialien) in einer Reihe von verschiedenartigen Anwendungen, die im weitesten Sinne der Elektronikindustrie zugerechnet werden können, einsetzbar. Die erfindungsgemässen Verbindungen werden durch die Formeln (1), (1a), (2), (2a), (3), (4), (5), (6), (7) und (8) beschrieben.

WO 2004/041835 A1

Beschreibung

5 Palladium- und Platin-Komplexe

Metallorganische Verbindungen - speziell Verbindungen der d⁸-Metalle - werden in naher Zukunft als Wirkkomponenten (= Funktionsmaterialien) in einer Reihe von verschiedenartigen Anwendungen, die im weitesten Sinne der Elektronikindustrie zugerechnet werden können, Einsatz als funktionelle Komponenten finden.

Bei den auf organischen Komponenten basierenden Organischen-Elektrolumineszenz-Vorrichtungen (allg. Beschreibung des Aufbaus vgl.

US-A-4,539,507 und US-A-5,151,629) bzw. deren Einzelbauteilen, den Organischen-Lichtemittierenden-Dioden (OLEDs) ist die Markteinführung bereits erfolgt, wie die erhältlichen Auto-Radios mit "Organischem Display" der Firma Pioneer belegen. Auch bei den Polymeren OLEDs (PLEDs) ist ein erstes Produkt in Form einer kleineren Anzeige (in einem Rasierapparat der Fa. PHILIPS N.V.) auf dem Markt erhältlich. Weitere derartige Produkte stehen kurz vor der Einführung. Trotz allem sind hier noch deutliche Verbesserungen nötig, um diese Displays zu einer echten Konkurrenz zu den derzeit marktbeherrschenden Flüssigkristallanzeigen (LCD) zu machen bzw. diese zu überflügeln. Eine Entwicklung hierzu, die sich in den letzten Jahren abzeichnet, ist der Einsatz von metallorganischen Komplexen, die Phosphoreszenz statt Fluoreszenz zeigen [M. A. Baldo, S. Lamansky, P. E. Burrows, M. E. Thompson, S. R. Forrest, Applied Physics Letters, 1999, 75, 4-6].

Aus theoretischen Spin-statistischen Gründen ist unter Verwendung metallorganischer Verbindungen als Phosphoreszenz-Emittern eine bis zu vierfache Energie- und Leistungseffizienz möglich. Ob sich diese neue Entwicklung durchsetzen wird, hängt stark davon ab, ob entsprechende Device-Kompositionen gefunden werden können, die diese Vorteile (Triplett-Emission = Phosphoreszenz gegenüber Singulett-Emission = Fluoreszenz) auch in den OLEDs umsetzen können. Als wesentliche Bedingungen für praktische Anwendung sind hier insbesondere eine hohe operative Lebensdauer, eine hohe Stabilität gegenüber Temperaturbelastung und eine niedrige Einsatz- und Betriebsspannung, um mobile Applikationen zu ermöglichen, zu nennen.

Daneben muß der effiziente chemische Zugang zu den entsprechenden Organo-Metall-Verbindungen gegeben sein. Von besonderem Interesse sind dabei Organo-Palladium- und Platin-Verbindungen. Bei diesen ist vor allem unter Berücksichtigung des Palladium- bzw. des Platinpreises von maßgebender Bedeutung, daß hier ein effizienter Zugang zu entsprechenden Derivaten ermöglicht wird.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind 5'-Mono-, 5',5"-Di-Halogen-funktionalisierte mono- und bis-orthometallierte Organo-Palladium- und Organo-Platin-Verbindungen (gemäß Verbindungen (1), (1a) oder (2), (2a)), 5',5"-Mono- oder Di-Halogen-funktionalisierte

bis-orthometallierte verbrückte Organo-Palladium- und Organo-Platin-Verbindungen (gemäß Verbindung (3) und (4)) und kationische, neutrale oder anionische 5'-Mono-Halogen-funktionalisierte mono-orthometallierte Organo-Palladium- und Organo-Platin-Verbindungen (gemäß Verbindung (5), (6), (7) und (8)), die zentrale Schlüsselbausteine zur Erzeugung hocheffizienter Triplet-Emitter sein werden, da die Halogenfunktion mit Hilfe von gängigen, in der Literatur beschriebenen Methoden in eine Vielzahl von Funktionen umgewandelt werden kann. Damit ist nicht nur der kovalente Einbau dieser aktiven, lichtemittierenden Zentren in eine Vielzahl von Polymeren möglich, sondern auch das Maßschneiden der optoelektronischen Eigenschaften dieser Bausteine. So sind hier – ausgehend von den genannten Strukturen – typische C-C-Verknüpfungsreaktionen (z. B. Stille- oder Suzuki-Kupplung), oder auch C-Heteroatom-Verknüpfungsreaktionen (z. B. für C-N: Hartwig-Buchwald-Kupplung, ähnliches auch für C-O und C-P) möglich, um damit die halogenfunktionalisierten Verbindungen entweder weiter zu funktionalisieren, oder als (Co)monomere bei der Darstellung von entsprechenden Polymeren zu verwenden.

5'-Mono-, 5',5'-Di-Halogen-funktionalisierte mono- und bis-orthometallierte Organo-Palladium- und Organo-Platin-Verbindungen (gemäß Verbindungen (1), (1a) oder (2), (2a)), 5',5'-Mono- oder Di-Halogen-funktionalisierte bis-orthometallierte verbrückte Organo-Palladium- und Organo-Platin-Verbindungen (gemäß Verbindung (3) und (4)) und kationische, neutrale oder anionische 5'-Mono-Halogen-funktionalisierte mono-orthometallierte Organo-Palladium- und Organo-Platin-Verbindungen (gemäß Verbindung (4), (6), (7) und (8)) sind bisher in der Literatur nicht beschrieben worden, ihre effiziente Darstellung und Verfügbarkeit als Reinstoffe ist aber für verschiedene elektro-optische Anwendungen von großer Bedeutung.

Als nächstliegender Stand der Technik kann die Mono-Bromierung und Mono-Iodierung eines kationischen Ruthenium(II)-Komplexes, der neben dem orthometallierten 2-Phenylpyridin-Liganden auch noch 2,2'-Bipyridinliganden trägt, gesehen werden [C. Cou dred, S. Frayse, J.-P. Launay, Chem. Commun., 1998, 663-664]. Als Bromierungsmittel wird N-Brom-succinimid, als Iodierungsmittel ein Gemisch aus Iodbenzol-diacetat und elementarem Iod im molaren Verhältnis von eins zu eins verwendet. Die isolierte Ausbeute nach chromatographischer Reinigung wird im Fall der Bromierung mit 95 %, im Fall der Iodierung mit 50 % angegeben.

Analog ist auch die von Clark et al. beschriebene Bromierung orthometallierter 2-Phenylchinoxalin- und 2,3-Diphenylchinoxalin-Liganden von Ruthenium(II)- und Osmium(II)-Carbonyl-Chloro-Komplexen mit Pyridiniumperbromid zu sehen. Nach chromatographischer Reinigung wurden Ausbeuten von 27 % bis 92 % erhalten [A. M. Clark, C. E. F. Rickard, W. R. Roper, L. J. Wright J. Organomet. Chem., 2000, 598, 262-275].

Daneben konnte in der Anmeldung WO 02/068435 gezeigt werden, daß die Halogenierung von oktaedrischen homo- und heteroleptischen Rhodium- und Iridium-Komplexen mit orthometalliertem Ligandensatz sehr selektiv und in guten bis sehr guten Ausbeuten verläuft.

Dieser in den o. g. Literaturstellen beschriebene Stand der Technik, weist jedoch folgende Nachteile auf:

- (1) Es wird nur die Halogenierung von Ru-, Os-, Rh- und Ir-Komplexen, nicht aber diejenige von Pd- oder Pt-Verbindungen beschrieben.
- (2) Es wird keine sinnvolle Lehre erteilt, wie quadratisch planare, homo- und heteroleptische Palladium- und Platin-Komplexe mit orthometalliertem Ligandensatz am koordinierten Liganden selektiv halogeniert werden können. Vielmehr ist bekannt, daß diese der oxidativen Addition durch Halogene leicht zugänglich sind (L. Chassot, E. Müller, A. Zelewsky, Inorg. Chem. **1984**, 23, 4249-4253) und somit gemäß dem Stand der Technik von quadratisch planarer zu oktaedrischer Geometrie wechseln.

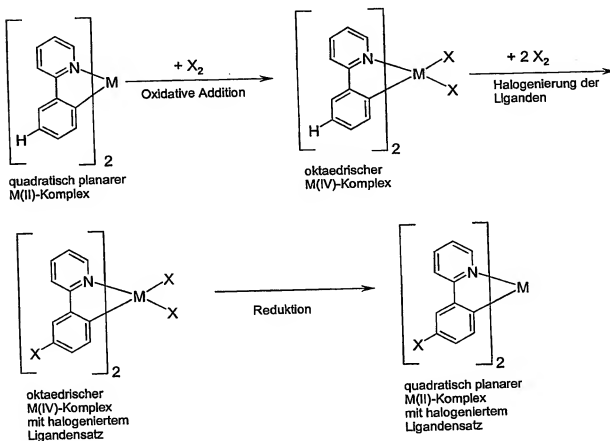
Es wurde nun überraschend gefunden, daß die neuen Verbindungen (1), (1a), (2), (2a) - gemäß Schema 2 - ausgehend von den bis-orthometallierten Organo-Palladium bzw. Organo-Platin-Verbindungen (9), (9a), (10), (10a), und daß die neuen Verbindungen (3) oder (4) - gemäß Schema 3 - ausgehend von den bis-orthometallierten, verbrückten Organo-Palladium- und Organo-Platin-Verbindungen (11) oder (12), und daß die neuen Verbindungen (5), (6), (7) oder (8) - gemäß Schema 4 - ausgehend von den kationischen, neutralen oder anionischen funktionalisierten mono-orthometallierten Organo-Palladium- und Organo-Platin-Verbindungen (13), (14), (15) und (16) mit einem Halogen bzw. Interhalogen, gegebenenfalls in Anwesenheit einer Base und gegebenenfalls einer Lewisäure, und in Anwesenheit oder unter nachfolgender Zugabe eines Reduktionsmittels, bzw. einer organischen N-Halogen-Verbindung, gegebenenfalls in Anwesenheit einer Brönstedtsäure, und in Anwesenheit oder unter nachfolgender Zugabe eines Reduktionsmittels, bzw. einem Halogenierungsmittels bestehend aus einer organischen O-Halogen-Verbindung und einem Halogen X_2 , in Anwesenheit oder unter nachfolgender Zugabe eines Reduktionsmittels, unter geeigneter Wahl des stöchiometrischen Verhältnisses des entsprechenden Halogenierungsmittels zu den Verbindungen (9), (10), (11), (12), (13), (14), (15) bzw. (16) sowie unter geeigneter Wahl der Reaktionsparameter wie Reaktionstemperatur, Reaktionsmedium, Konzentration und Reaktionszeiten reproduzierbar in mehr als 80 %iger Ausbeute, ohne Verwendung chromatographischer Reinigungsverfahren, gegebenenfalls nach Umkristallisation, in Reinheiten von >99 % nach NMR bzw. HPLC erhalten werden (siehe Beispiel 1-3).

Das oben beschriebene Verfahren zeichnet sich durch mehrere Eigenschaften besonders aus, die bisher nicht in der Literatur beschrieben wurden:

- 1) Ohne dadurch an eine bestimmte Theorie gebunden sein zu wollen, vermuten wir, daß die außergewöhnliche Tendenz von quadratisch planaren Palladium- und Platin-Komplexen zur oxidativen Addition von Elektrophilen - hier von Halogenen bzw. deren Halogenium-Ionen transferierenden Analoga - stets zur Folge hat, daß zunächst eine schnelle oxidative Addition an das Metallzentrum unter Verbrauch eines Äquivalentes

Halogen und Bildung von oktaedrischen Dihalogenpalladium(IV)- und -platin(IV)-Komplexen eintritt. In einem zweiten, nachfolgenden Schritt reagieren diese unter Halogenierung der Liganden mit weiteren Äquivalenten Halogenen zu oktaedrischen Dihalogenpalladium(IV)- und -platin(IV)-Komplexen mit halogeniertem, orthometallierten Ligandensatz. Die anschließende Reduktion dieser oktaedrischen Dihalogenpalladium(IV)- und -platin(IV)-Komplexen mit halogeniertem orthometalliertem Ligandensatz führt dann zu den hier beschriebenen quadratisch planaren Palladium(II)- und Platin(II)komplexen mit entsprechend halogeniertem Ligandensatz. In Schema 1 ist diese Reaktionssequenz schematisch dargestellt.

Schema 1:

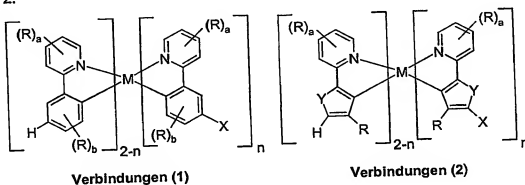


2) Die selektive 5'-Mono- und 5',5''-Di-Halogenierung an quadratisch planaren Palladium(II)- und Platin(II)-Komplexen via den oben beschriebenen Dihalogenpalladium(IV)- und -platin(IV)-Komplexen ist unerwartet und in dieser Form nicht bekannt. Vermutlich resultiert die beobachtete hohe Selektivität aus der Aktivierung, die die zum Palladium- bzw. Platin-Atom para-ständige Position durch dieses erfährt. Die unerwartet hohe Aktivität dieser Position gegenüber einer elektrophilen Substitution, hier der Halogenierung, wird durch den Einsatz milder Halogenierungsagenzien gezielt ausgenutzt.

- 3) Entscheidend zur Erzielung von hohen Selektivitäten und hohen Reaktionsgeschwindigkeiten ist häufig, je nach Halogenierungsagens, das Arbeiten in Gegenwart eines säurebindenden Agens, welches die im Verlauf der Substitution gebildete Halogenwasserstoffsäure bindet. Dies ist ein überraschender Befund, durch den Nebenreaktionen offenbar wirksam unterdrückt werden. Die erfindungsgemäßen Halogenierungsagenzien enthalten dementsprechend ein säurebindendes Agens, wie eine Base, welche entweder intrinsischer Bestandteil des Halogenierungsagens ist oder zusätzlich zum Halogenierungsagens zugesetzt wird.
- 4) Der hohe erzielte Umsatz, der sich in den reproduzierbar sehr guten Ausbeuten an isoliertem Produkt widerspiegelt, ist unerwartet und einzigartig für die Halogenierung von orthometallierten Liganden, gebunden an Metalle der Nickelgruppe.
- 5) Die erhaltenen Verbindungen fallen ohne aufwendige chromatographische Reinigung, gegebenenfalls nach Umkristallisation, in sehr guten Reinheiten von >99 % nach NMR bzw. HPLC an. Dies ist für die Verwendung in opto-elektronischen Bauelementen, bzw. der Benutzung als wertvolle Zwischenprodukte für die Darstellung entsprechender Verbindungen essentiell.
- Wie oben geschildert, sind die erfindungsgemäßen Verbindungen nicht vorbeschrieben und damit neu.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind somit die Verbindungen (1) und (2) gemäß Schema 2,

Schema 2:



wobei die Symbole und Indizes folgende Bedeutung haben:

- M Pd, Pt;
 X Cl, Br, I;
 Y O, S, Se, NR¹;
 R ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten H, F, Cl, Br, I, NO₂, CN, eine geradkettige oder verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen

durch -O-, -SiR¹₂-, -S-, -NR¹- oder -CONR¹- ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können, oder eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 4 bis 14 C-Atomen, die durch einen oder mehrere, nicht aromatische Reste R substituiert sein kann, wobei mehrere Substituenten R, sowohl am selben Ring als auch an den beiden unterschiedlichen Ringen zusammen wiederum ein weiteres aliphatisches oder aromatisches, mono- oder polycyclisches Ringsystem aufspannen können;

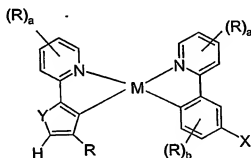
R¹ sind gleich oder verschieden bei jedem Auftreten H oder ein aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen;

a ist 0, 1, 2, 3 oder 4, bevorzugt 0, 1 oder 2;

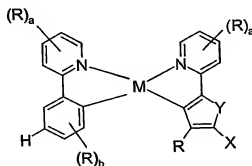
b ist 0, 1, 2 oder 3, bevorzugt 0 oder 1;

n ist 1 oder 2.

Eine weitere Ausführungsform der Erfindung sind solche Pd- bzw. Pt-Komplexe, die gleichzeitig Liganden vom Typ wie bei Verbindungen (1) und solche von Verbindungen (2) aufweisen, d. h. gemischte Ligandensysteme. Diese werden durch die Formeln (1a) und (2a) beschrieben:



Verbindungen (1a)

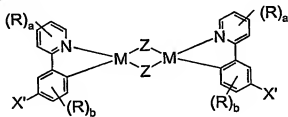


Verbindungen (2a)

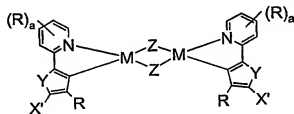
wobei die Symbole und Indizes die unter den Formeln (1) und (2) genannten Bedeutungen haben.

Ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind die Verbindungen (3) und (4) gemäß Schema 3,

Schema 3:



Verbindungen (3)



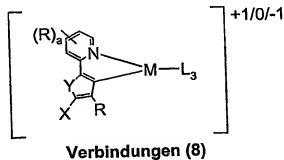
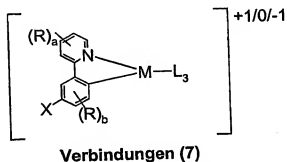
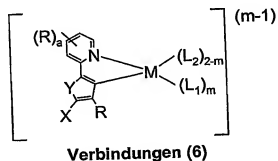
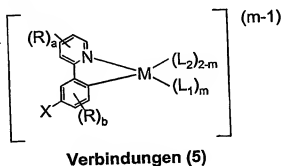
Verbindungen (4)

wobei die Symbole und Indizes folgende Bedeutung haben:

| | |
|----------------|--|
| M | Pd, Pt; |
| X' | H, Cl, Br oder I, mit der Maßgabe, daß pro Formel für mindestens ein X' gilt, daß es aus Cl, Br oder I ausgewählt ist; |
| Y | O, S, Se, NR ¹ ; |
| Z | ist gleich F, Cl, Br, I, O-R ¹ , S-R ¹ , N(R ¹) ₂ ; |
| R | ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten H, F, Cl, Br, I, NO ₂ , CN, eine geradkettige oder verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte CH ₂ -Gruppen durch -O-, -SiR ¹ -, -S-, -NR ¹ -, oder -CONR ¹ - ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können, oder eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 4 bis 14 C-Atomen, die durch einen oder mehrere, nicht aromatische Reste R substituiert sein kann, wobei mehrere Substituenten R, sowohl am selben Ring als auch an den beiden unterschiedlichen Ringen zusammen wiederum ein weiteres aliphatisches oder aromatisches, mono- oder polycyclisches Ringsystem aufspannen können; |
| R ¹ | sind gleich oder verschieden bei jedem Auftreten H oder ein aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen; |
| a | ist 0, 1, 2, 3 oder 4, bevorzugt 0, 1 oder 2; |
| b | ist 0, 1, 2 oder 3, bevorzugt 0 oder 1. |

Ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind die Verbindungen (5), (6), (7) und (8) gemäß Schema 4,

Schema 4:



wobei die Symbole und Indizes folgende Bedeutung haben:

| | |
|----------------|---|
| M | Pd, Pt; |
| X | Cl, Br, I; |
| Y | O, S, Se, NR ¹ ; |
| R | ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten H, F, Cl, Br, I, NO ₂ , CN, eine geradkettige oder verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte CH ₂ -Gruppen durch -O-, -SiR ¹ ₂ -, -S-, -NR ¹ -, oder -CONR ¹ - ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können, oder eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 4 bis 14 C-Atomen, die durch einen oder mehrere, nicht aromatische Reste R substituiert sein kann, wobei mehrere Substituenten R, sowohl am selben Ring als auch an den beiden unterschiedlichen Ringen zusammen wiederum ein weiteres aliphatisches oder aromatisches, mono- oder polycyclisches Ringsystem aufspannen können; |
| R ¹ | sind gleich oder verschieden bei jedem Auftreten H oder ein aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen; |
| L ₁ | ist ein neutraler, einzähniger Ligand; |
| L ₂ | ist ein monoanionischer, einzähniger Ligand; |
| L ₃ | ist ein neutraler oder mono- oder dianionischer zweizähniger Ligand; |
| a | ist 0, 1, 2, 3 oder 4, bevorzugt 0, 1 oder 2; |
| b | ist 0, 1, 2 oder 3, bevorzugt 0 oder 1; |
| m | ist 0, 1 oder 2. |

Erfindungsgemäße neutrale, einzähnige Liganden L₁ sind Kohlenmonoxid, Isonitrile wie z. B. *tert*-Butyl-isonitril, Cyclohexylisonitril, Adamantylisonitril, Amine wie z. B. Trimethylamin, Triethylamin, Morpholin, Phosphine wie z. B. Trifluorophosphin, aber auch aliphatische, aromatische oder heteroaromatische Phosphine wie, Trimethylphosphin, Tricyclohexylphosphin, Dicyclohexylphenylphosphin, Tri-*o*-tolyl-phosphin, Tri-*tert*-butylphosphin, Triphenylphosphin, Tris(pentafluorphenyl)phosphin, Phosphite wie z. B. Trimethylphosphit, Triethylphosphit, Arsine wie z. B. Trifluorarsin, Trimethylarsin, Tricyclohexylarsin, Tri-*tert*-butylarsin, Triphenylarsin, Tris(pentafluorphenyl)arsin, Stibine wie z. B. Trifluorstibin, Trimethylstibin, Tricyclohexylstibin, Tri-*tert*-butylstibin, Triphenylstibin, Tris(pentafluorphenyl)stibin und stickstoffhaltige Heterocyclen wie z. B. Pyridin, Pyridazin, Pyrazin, Triazin.

Erfindungsgemäße monoanionische, einzähnige Liganden L₂ sind Halogenide, wie F, Cl, Br, I, Cyanid, Cyanat, Iso-cyanat, Thiocyanat, Iso-thiocyanat, Alkoholate wie z. B. Methanolat, Ethanolat, Propanolat, *iso*-Propanolat, *tert*-Butylat, Phenolat, Thioalkoholate wie z. B. Methanthiolat, Ethanthiolat, Propanthiolat, *iso*-Propanthiolat, *tert*-Thiobutylat, Thiophenolat, Amide wie z. B. Dimethylamid, Diethylamid, Di-*iso*-propylamid, Carboxylate wie z. B. Acetat, Trifluoracetat, Propionat, Benzoat und anionische, stickstoffhaltige Heterocyclen wie Morpholid, Pyrrolid, Imidazolid, Pyrazolid.

Erfindungsgemäße neutrale oder mono- oder dianionische zweizählige Liganden L_3 sind Diamine wie z. B. Ethylendiamin, N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin, Propylendiamin, N,N,N',N'-Tetramethylpropylendiamin, cis-, trans-Diaminocyclohexan, cis-, trans-N,N,N',N'-Tetramethyldiaminocyclohexan, Imine wie z. B. 2[(1-(Phenylimino)ethyl)pyridin], 2[(1-(2-Methylphenylimino)ethyl)pyridin], 2[(1-(2,6-Di-iso-propylphenylimino)ethyl)pyridin], 2[(1-(Methylimino)ethyl)pyridin], 2[(1-(ethylimino)ethyl)pyridin], 2[(1-(iso-Propylimino)ethyl)pyridin], 2[(1-(tert-Butylimino)ethyl)pyridin], Diimine wie z. B. 1,2-Bis(methylimino)ethan, 1,2-Bis(ethylimino)ethan, 1,2-Bis(iso-propylimino)ethan, 1,2-Bis(tert-butylimino)ethan, 2,3-Bis(methylimino)butan, 2,3-Bis(ethylimino)butan, 2,3-Bis(iso-propylimino)butan, 2,3-Bis(tert-butylimino)butan, 1,2-Bis(phenylimino)ethan, 1,2-Bis(2-methylphenylimino)ethan, 1,2-Bis(2,6-di-iso-propylphenylimino)ethan, 1,2-Bis(2,6-di-tert-butylphenylimino)ethan, 2,3-Bis(phenylimino)butan, 2,3-Bis(2-methylphenylimino)butan, 2,3-Bis(2,6-di-iso-propylphenylimino)butan, 2,3-Bis(2,6-di-tert-butylphenylimino)butan, Heterocylen enthaltend zwei Stickstoffatome wie z. B. 2,2'-Bipyridin, o-Phenanthrolin, Diphosphine wie z. B. Bis-diphenylphosphinomethan, Bis-diphenylphosphinoethan, Bis(diphenylphosphino)propan, Bis(dimethylphosphino)methan, Bis(dimethylphosphino)ethan, Bis(dimethylphosphino)propan, Bis(diethylphosphino)methan, Bis(diethylphosphino)ethan, Bis(diethylphosphino)propan, Bis(di-tert-butylphosphino)methan, Bis(di-tert-butylphosphino)ethan, Bis(tert-butylphosphino)propan, 1,3-Diketonate abgeleitet von 1,3-Diketonen wie z. B. Acetylaceton, Benzoylacetone, 1,5-Diphenylacetylaceton, Dibenzolymethan, Bis(1,1,1-tri-fluoracetyl)methan, 3-Ketonate abgeleitet von 3-Ketoestern wie z. B. Acetessigsäureethylester, Carboxylate abgeleitet von Aminocarbonsäuren wie z. B. Pyridin-2-carbonsäure, Chinolin-2-carbonsäure, Glycin, Dimethylglycin, Alanin, Dimethylaminoalanin, Salicylimate abgeleitet von Salicyliminen wie z. B. Methylsalicylimin, Ethylsalicylimin, Phenylsalicylimin, Dialkoholate abgeleitet von Dialkoholen wie z. B. Ethylenglykol, 1,3-Propylenglykol, Dithiolate abgeleitet von Dithiolen wie z. B. 1,2-Ethylendithiol, 1,3-Propylendithiol, oder Heteroarylborate, wie z. B. Tetrakis(1-imidazolyl)borat oder Tetrakis(1-pyrazolyl)borat.

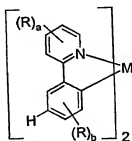
Die erfindungsgemäßen Komplexe (1) bis (8) und (1a) und (2a) weisen folgende Vorteile gegenüber dem Stand der Technik auf:

- 1) Durch die Funktionalisierung ist es ein einfaches, diese Komplexe z. B. in entsprechende Polymere oder Oligomere als (Co)monomere kovalent einzubauen. Dies kann sowohl in die Hauptkette, als auch am Ende der Hauptkette, als auch bei entsprechenden Weiterreaktionen in die Seitenkette des Polymers erfolgen.
- 2) Analog ist es durch entsprechende Umsetzungen möglich, "definierte nieder-molekulare Komplexe", welche jedoch spezielle Eigenschaften (z. B. hohe Löslichkeit, geringe Kristallisationstendenz) aufweisen, bereit zu stellen. Auch der Einbau in definierte Oligomere (z. B. Dendrimere) ist durch dieselben Reaktionen mühelos möglich.
- 3) Der unter 1) und 2) geschilderte Zugang zu entsprechenden Funktionalisierungen ist von sehr hoher Bedeutung, da es sehr wichtig ist, Metallkomplexe entweder in Polymere oder in gut lösliche niedermolekulare Substanzen zu integrieren.

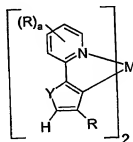
- 4) Vorteilhaft ist ebenfalls, daß die beanspruchten Komplexe in guter Reinheit und hoher Ausbeute darstellbar sind. Dies ist zum einen für die entsprechenden Anwendungen (Weiterverarbeitung für den Einsatz in elektrischen bzw. elektronischen Vorrichtungen, z. B. Displays auf OLED bzw. PLED Basis), als auch kommerziell (wegen des hohen Rohstoff-Preises) von enormer Bedeutung.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Verfahren zur Herstellung der Verbindungen (1), (2), (3), (4), (5), (6), (7) und (8) durch Umsetzung der Verbindungen (9), (10), (11), (12), (13), (14), (15) und (16) gemäß Schema 5,

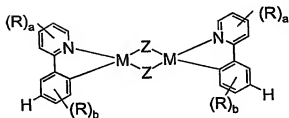
Schema 5:



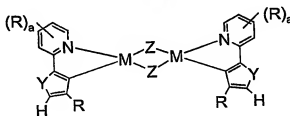
Verbindungen (9)



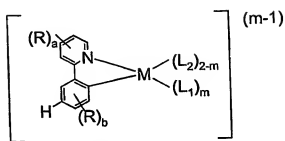
Verbindungen (10)



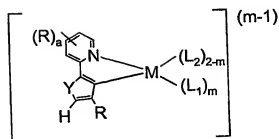
Verbindungen (11)



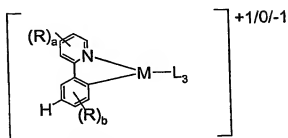
Verbindungen (12)



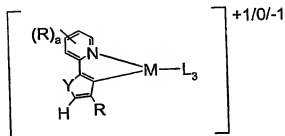
Verbindungen (13)



Verbindungen (14)



Verbindungen (15)

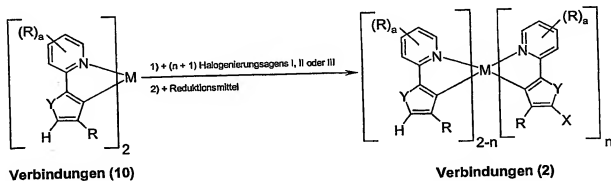
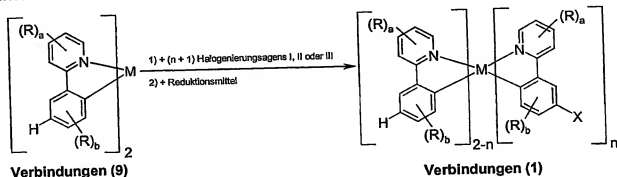


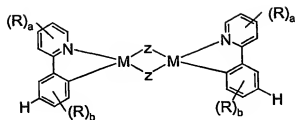
Verbindungen (16)

worin M und die Reste und Indizes X, Y, Z, R, R¹, L₁, L₂, L₃, a, b und m die oben genannten Bedeutungen haben, mit Halogenierungsagenzien, gefolgt von Reduktionsmitteln.

5 Das erfindungsgemäße Verfahren wird durch Schema 6 erläutert:

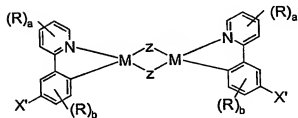
Schema 6:



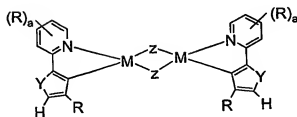


Verbindungen (11)

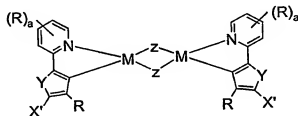
1) + 2 o. 3 Equiv. Halogenierungsmagens I, II oder III
2) + Reduktionsmittel



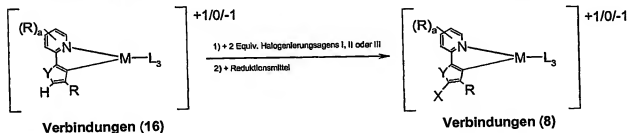
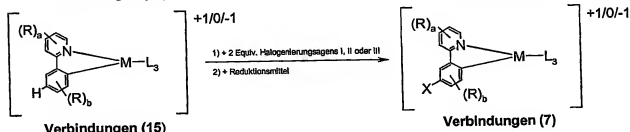
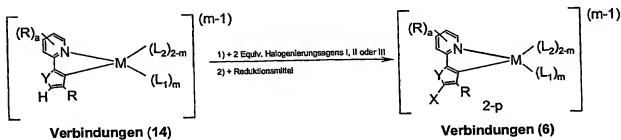
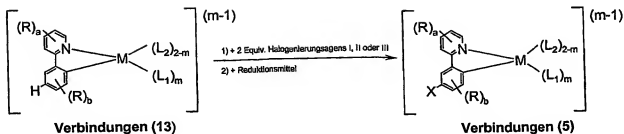
Verbindungen (3)



Verbindungen (12)



Verbindungen (4)



Analog dazu können auch die Verbindungen (1a) und (2a) dargestellt werden.

Erfindungsgemäße Halogenierungsagenzien sind die Halogene X_2 bzw. die Interhalogene $X-X$ und eine Base im molaren Verhältnis 1 : 1 bis 1 : 100 und gegebenenfalls eine Lewis-Säure im molaren Verhältnis (Halogen zu Lewis-Säure) von 1 : 0.1 bis 1 : 0.0001, so z. B. Chlor, Brom oder Iod bzw. Chlorfluorid, Bromfluorid, Iodfluorid, Bromchlorid, Iodchlorid oder Iodbromid in Kombination mit organischen Basen wie Aminen, so z. B. Triethylamin, Tri-*n*-butylamin, Diisopropyl-ethylamin, Morpholin, N-Methylmorpholin und Pyridin, oder Salzen von Carbonsäuren wie Natriumacetat, Natriumpropionat, Natriumbenzoat, oder anorganische Basen wie Natrium- oder Kalium-phosphat oder -hydrogenphosphat, Natrium- oder Kaliumhydrogencarbonat, Natrium- oder Kaliumcarbonat, aber auch organische Bromkomplexe, wie Pyridiniumbromid, jeweils gegebenenfalls in Kombination mit einer Lewis-Säure wie z. B. Bortrifluorid, Bortrifluoridetherat, Bortrichlorid, Bortribromid, Bortriiodid, Aluminiumtrichlorid, Aluminiumtribromid, Aluminiumtriiodid, Eisen(III)chlorid,

Eisen(III)bromid, Zink(II)chlorid, Zink(II)bromid, Zinn(IV)chlorid, Zinn(IV)bromid, Phosphorpentachlorid, Arsenpentachlorid und Antimonpentachlorid.

Diese Halogenierungsagenzien werden nachfolgend Halogenierungsagenzien (I) genannt.

Weitere erfindungsgemäße Halogenierungsagenzien sind organische N-Halogen-Verbindungen, N-Halogen-carbonsäureamide so z. B. N-Chlor-, N-Brom- und N-Iod-acetamid, N-Chlor-, N-Brom- und N-Iod-propionamid, N-Chlor-, N-Brom- und N-Iod-benzoesäureamid, oder N-Halogen-carbonsäureimide wie z. B. N-Chlor-, N-Brom- und N-Iod-succinimid, N-Chlor-, N-Brom und N-Iod-phthalimid, oder N-Dihalogen-sulfonsäureamide, wie Benzolsulfo-N-dibromamid, oder N-Halogen-sulfonsäureamid-salze, wie Chloramin B oder T.

Diese Halogenierungsagenzien werden nachfolgend Halogenierungsagenzien (II) genannt.

Bei den Halogenierungsagenzien (II) kann der additive Einsatz von Lewis Säuren, wie sie beispielsweise oben aufgeführt wurden, ebenfalls vorteilhaft sein.

Bei den Halogenierungsagenzien (II) kann der additive Einsatz von Brönstedsäuren wie z. B. Salzsäure, Bromwasserstoffsäure, Iodwasserstoffsäure, Schwefelsäure oder Phosphorsäure ebenfalls vorteilhaft sein.

Nochmals weitere erfindungsgemäße Halogenierungsagenzien sind organische O-Hal-Verbindungen und Halogene X_2 im molaren Verhältnis von 0.5 : 1 bis 1 : 1, wielod-aryl-dicarboxylate im molaren Verhältnis von 0.5 : 1 bis 1 : 1 mit einem Halogen X_2 so z. B. Iodbenzol-diacetat bzw. Bistrifluoracetoxy-iodbenzol und elementares Brom im molaren Verhältnis von 0.5 : 1 bis 1 : 1 oder Iodbenzol-diacetat bzw. Bistrifluoracetoxy-iodbenzol und elementares Iod im molaren Verhältnis von 0.5 : 1 bis 1 : 1.

Diese Halogenierungsagenzien werden nachfolgend Halogenierungsagenzien (III) genannt.

Im erfindungsgemäßen Verfahren führt ein stöchiometrisches Verhältnis der Halogenierungsagenzien (I), (II) oder (III) - bezogen auf den Gehalt an aktivem Halogen - zu den Verbindungen (9), (10), (11), (12), (13), (14), (15) oder (16) von 2 : 1 selektiv zu den Verbindungen (1), (2) mit $n = 1$, (3), (4) mit X' ist einmal H und einmal Halogen, und zu den Verbindungen (5), (6), (7) oder (8). Dies ist ein überraschendes und nicht vorhersehbares Ergebnis.

Im erfindungsgemäßen Verfahren führt ein stöchiometrisches Verhältnis der Halogenierungsagenzien (I), (II) oder (III) - bezogen auf den Gehalt an aktivem Halogen - zu den Verbindungen (9), (10), (11) oder (12) von 3 : 1 bis 1000 : 1 selektiv zu den Verbindungen (1), (2) mit $n = 2$, bzw. (3), (4) mit X' ist zweimal Halogen. Dies ist ein überraschendes und nicht vorhersehbares Ergebnis.

Die hier beschriebenen stöchiometrischen Verhältnisse sind bevorzugte Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung, da sie zu einheitlich substituierten Produkten führen. Es ist

selbstverständlich, daß leichte Abweichungen von den o. g. Verhältnissen immer noch zu guten bis akzeptablen Ergebnissen führen.

Erfindungsgemäß wird der Reaktionsmischung ein Reduktionsmittel im molaren Verhältnis von 1 : 1 bis 10000 : 1 bezogen auf die Verbindungen (9), (10), (11), (12), (13), (14), (15) oder (16) zugesetzt. Der Zusatz kann dabei entweder zeitgleich mit dem Zusatz der Halogenierungsagenzien (I), (II) bzw. (III) oder bevorzugt zeitlich verzögert zu diesem erfolgen.

Erfindungsgemäße Reduktionsmittel sind Hydrazin(hydrat) bzw. dessen Salze, wie z. B. Hydrazinhydrochlorid, -hydrobromid, -hydroiodid, Hydrazinsulfat, Hydrazinnitrat und Hydrazinphosphat, Hydroxylamin bzw. dessen Salze, wie z. B. Hydroxylaminhydrochlorid, -hydrobromid, -hydroiodid, Hydroxylamminitrat, Hydroxylaminphosphat und Hydroxylaminsulfat, Hydroxylamin-O-sulfonsäure und Hydrochinone, wie z. B. Hydrochinon oder Tetramethylhydrochinon, Alkalimetall- und Erdalkalimetallsulfite, wie Lithium-, Natrium-, Kalium- und Magnesiumsulfid, Alkalimetall- und Erdalkalimetallidithionite, wie z. B. Lithium-, Natrium-, Kalium- und Magnesiumdithionit, Alkali- und Erdalkalimetalle, wie z. B. Lithium, Natrium, Kalium und Magnesium, Calcium, Barium, und ihre Amalgame und andere entsprechende Legierungen, Übergangsmetalle wie Mangan, Eisen, Nickel und Zink und Übergangsmetalllegierungen, wie z. B. Raney-Nickel.

Erfindungsgemäß kann die Reduktion auch durch trockenes Erhitzen der intermediär gebildeten und in Substanz isolierten Palladium(IV)- bzw. Platin(VI)-Verbindungen im Vakuum erfolgen.

Erfindungsgemäße Reaktionsmedien sind protische oder aprotische, halogenfreie oder halogenierte Lösemittel, so z. B. Alkohole wie Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, mehrwertige Alkohole wie Ethylenglykol oder Propylenglykol, Nitrile wie Acetonitril, Propionitril oder Benzonitril, Ether wie Diethylether, THF oder Dioxan, aromatische Kohlenwasserstoffe wie Benzonitril, Nitrobenzol oder Chlorbenzol, N,N-Dialkylamide wie Dimethylformamid, Dimethylacetamid oder N-Methylpyrrolidinon, Sulfoxide wie Dimethylsulfoxid, Sulfone wie Dimethylsulfon oder Sulfolan, halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Dichlormethan, Trichlormethan, 1,1-Dichlorethan, 1,2-Dichlorethan, 1,1,2,2-Tetrachlorethan, bevorzugt sind aromatische oder chlorierte Lösemittel.

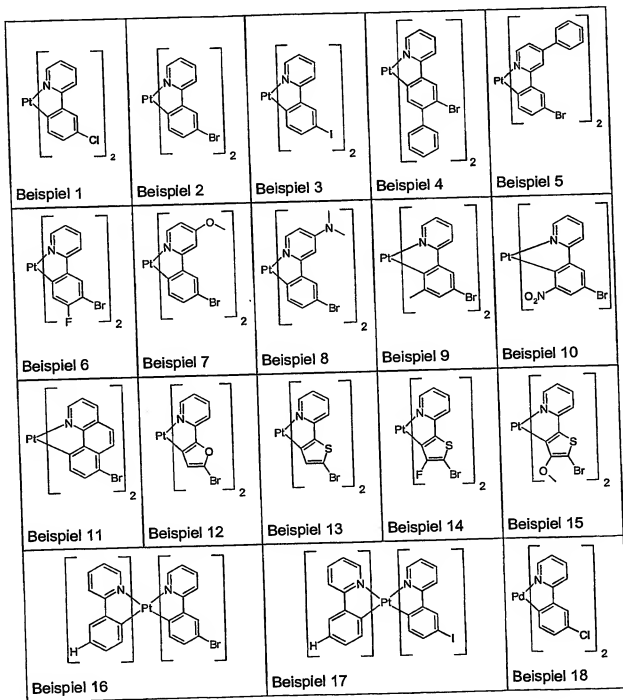
Erfindungsgemäß wird die Umsetzung im Temperaturbereich von -78 °C bis 150 °C, bevorzugt bei 0 °C bis 100 °C, ganz bevorzugt bei 10 °C bis 60 °C durchgeführt.

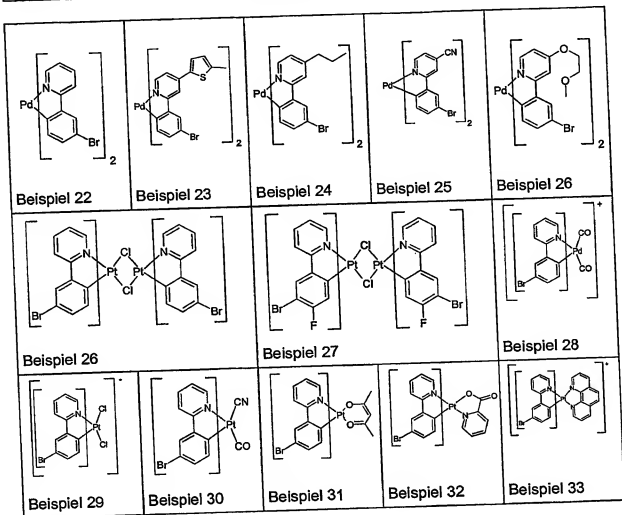
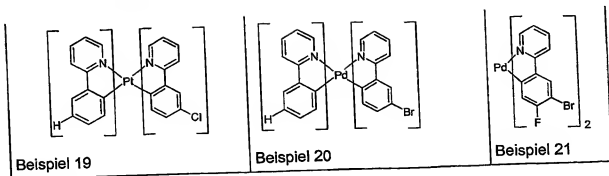
Erfindungsgemäß liegt die Konzentration der Palladium-haltigen bzw. Platin-haltigen Edukte - Verbindungen (9), (10), (11), (12), (13), (14), (15) oder (16) - im Bereich von 0.0005 mol/l bis 2 mol/l, besonders bevorzugt im Bereich von 0.002 mol/l bis 0.1 mol/l.

Erfindungsgemäß können die Palladium-haltigen bzw. Platin-haltigen Edukte gelöst oder suspendiert im Reaktionsmedium vorliegen.

Erfindungsgemäß wird die Reaktion innerhalb von 10 Minuten bis zu 100 Stunden durchgeführt, bevorzugt innerhalb von 1 h bis 40 h.

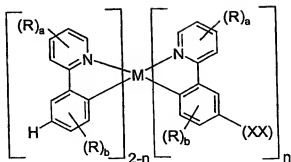
Mit den hier erläuterten Synthesemethoden lassen sich unter anderem die im folgenden dargestellten Beispiele für die Verbindungen (1), (1a), (2), (2a), (3), (4), (5), (6), (7) bzw. (8) herstellen.



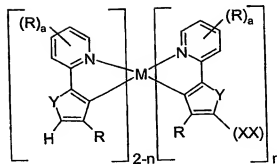
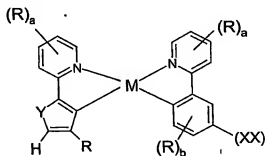
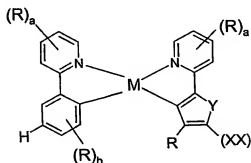


Die so erhaltenen erfindungsgemäßen Verbindungen können beispielsweise als Co-Monomere für Erzeugung entsprechender konjugierter oder auch teilkonjugierter oder nicht-konjugierter Polymere Verwendung finden. Die entsprechende Einpolymerisation erfolgt dabel bevorzugt über die Halogenfunktionalität. So können sie u. a. in lösliche Polyfluorene (z. B. gemäß EP-A-842208 oder WO 00/22026), Poly-spirobifluorene (z. B. gemäß EP-A-707020 oder EP-A-894107), Poly-para-phenylene (z. B. gemäß WO 92/18552), Polycarbazole oder auch Polythiophene (z. B. gemäß EP-A-1028136) einpolymerisiert werden.

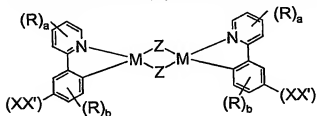
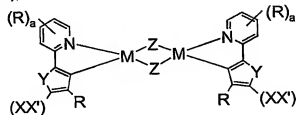
Weiterer Gegenstand der Erfindung sind somit konjugierte, teilkonjugierte und nicht-konjugierte Polymere enthaltend eine oder mehrere Verbindungen der Formel (1') und/oder (2')

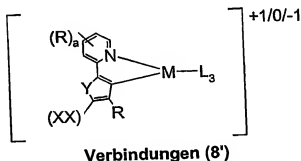
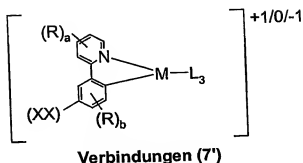
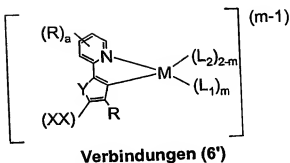
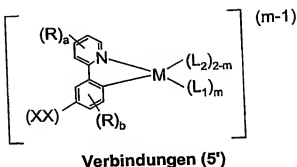
**Verbindungen (1')**

und/oder der Formel (1a') und/oder (2a')

**Verbindungen (2')****Verbindungen (1a')****Verbindungen (2a')**

5 und/oder der Formel (3'), (4'), (5'), (6'), (7') und/oder (8'),

**Verbindungen (3')****Verbindungen (4')**



wobei die Symbole und Indizes folgende Bedeutung haben:

M Pd, Pt;

Y O, S, Se, NR¹;

R ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten H, F, Cl, Br, I, NO₂, CN, eine geradkettige oder verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch -O-, -SiR'₂-, -S-, -NR'- oder -CONR'- ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können, oder eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 4 bis 14 C-Atomen, die durch einen oder mehrere, nicht aromatische Reste R substituiert sein kann, wobei mehrere Substituenten R, sowohl am selben Ring als auch an den beiden unterschiedlichen Ringen zusammen wiederum ein weiteres aliphatisches oder aromatisches, mono- oder polycyclisches Ringsystem aufspannen können;

R¹ sind gleich oder verschieden bei jedem Auftreten H oder ein aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen;

L_1 ist ein neutraler, einzähniger Ligand;

L₂ ist ein monoanionischer, einzähniger Ligand;

L₂ ist ein neutraler oder mono- oder dianionischer zweizähliger Ligand;

a ist 0, 1, 2, 3 oder 4;

b ist 0, 1, 2 oder 3;

m ist 0, 1 oder 2;

n ist 1 oder 2;

n ist 1 oder 2;
(XX) eine Bindung zum konjugierten, teilkonjugierten oder nicht-konjugierten Polymer darstellt;

(XX') H oder eine Bindung zum konjugierten, teilkonjugierten oder nicht-konjugierten Polymer darstellt, aber pro Formel mindestens ein (XX') eine Bindung zum konjugierten, teilkonjugierten oder nicht-konjugierten Polymer darstellt.

Bevorzugt sind dabei konjugierte, teilkonjugierte oder nicht-konjugierte Polymere, die unter Verwendung einer oder mehrerer Verbindungen gemäß Formel (1), (1a), (2), (2a) und/oder (3) bis (8) erhalten wurden.

Als konjugierte oder teilkonjugierte Polymere werden Polyfluorene, Poly-spirobifluorene, Poly-para-phenylene, Poly-carbazole oder Polythiophene verstanden.

Vorzugsweise handelt es sich bei den konjugierten oder teilkonjugierten Polymeren auf Basis von Polyfluorenen um die in EP-A-842208 und WO 00/22026 offenbarten Polyfluorene.

Vorzugsweise handelt es sich bei den konjugierten oder teilkonjugierten Polymeren auf Basis von Poly-spirobifluoren um die in EP-A-707020 und EP-A-894107 offenbarten Poly-spirobifluorene.

Vorzugsweise handelt es sich bei den konjugierten oder teilkonjugierten Polymeren auf Basis von Poly-para-phenylenen um die in WO 92/18552 offenbarten Poly-para-phenylene.

Vorzugsweise handelt es sich bei den konjugierten oder teilkonjugierten Polymeren auf Basis von Polythiophenen um die in EP-A-1028136 offenbarten Polythiophene.

Weiterhin können die erfindungsgemäßen Verbindungen auch durch die beispielsweise o. g. Reaktionstypen weiter funktionalisiert werden, und so zu erweiterten niedermolekularen Pd- oder Pt-Komplexen oder definierten Oligomeren (z. B. Dendrimeren) umgesetzt werden. Hier ist als Beispiel die Funktionalisierung mit Arylboronsäuren gem. SUZUKI oder mit Aminen gem. HARTWIG-BUCHWALD zu nennen.

Die halogenierten Komplexe bzw. die daraus erzeugten Polymere oder auch "erweiterten niedermolekularen Komplexe" oder auch die definierten Oligomeren, können in elektrischen oder elektronischen Bauelementen, beispielsweise als leuchtmitternde Materialien in organischen oder polymeren Leuchtdioden (OLEDs bzw. PLEDs), eingesetzt werden. Es sind aber auch andere Anwendungen, beispielsweise in Organischen Solarzellen, Organischen Lasern, Organischen Photodetektoren, u. ä., denkbar.

Gegenstand der Erfindung sind daher auch elektronische Bauteile, wie z. B. Organische oder Polymere Leuchtdioden (OLEDs oder PLEDs), Organische Integrierte Schaltungen (O-ICs), Organische Feld-Effekt-Transistoren (O-FETs), Organische Dünnschichttransistoren (O-

TFTs), Organische Solarzellen (O-SCs) oder Organische Laserdioden (O-Laser), enthaltend ein oder mehrere erfindungsgemäße halogenierte Palladium- oder Platinkomplexe oder ein oder mehrere erfindungsgemäße Polymere, die unter Verwendung dieser erfindungsgemäßen Palladium- oder Platinkomplexe erhalten wurden.

Die vorliegende Erfindung wird durch die folgenden Beispiele näher erläutert, ohne sie darauf beschränken zu wollen. Der Fachmann kann aus den Schilderungen ohne erfinderisches Zutun weitere erfindungsgemäße Komplexe herstellen bzw. das erfindungsgemäße Verfahren anwenden.

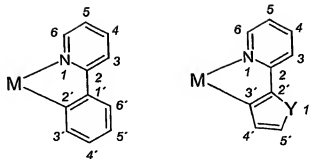
Beispiele

Synthese von symmetrisch und asymmetrisch funktionalisierten bis-ortho-metallierten Organo-Palladium- bzw. Organo-Platin-Verbindungen:

Die nachfolgenden Synthesen wurden - sofern nicht anders angegeben - an Luft unter Verwendung handelsüblicher Lösungsmittel durchgeführt. Die Edukte wurden von ALDRICH [N-Chlor-succinimid, N-Brom-succinimid, HCl, HBr, Hydrazinhydrat] bezogen. Vor der Verwendung der N-Halogen-Imide wurde der Gehalt an aktivem Halogen iodometrisch bestimmt [analog zu: K. W. Rosenmund, W. Kuhnemann, Ber. **1923**, 56, 1262]. Bis[2-(2-pyridinyl-κN)phenyl-κC]platin wurde nach Literaturmethoden (L. Chassot, E. Müller, A. Zelewsky, Inorg. Chem. **1984**, 23, 4249-4253) dargestellt.

Numerierungsschema für die Zuordnung der ^1H -NMR-Signale [analog zu: C. Coudret, S. Fraysse, J.-P. Launay, Chem. Commun., **1998**, 663-664]:

Schema 7:

**Beispiel 1: Bis[2-(2-pyridinyl-κN)(5-chlorphenyl-κC)]platin(II)**

588 mg (4.4 mmol) N-Chlor-succinimid und 200 µl konz. HCl wurden unter Lichtausschluß zu einer gut gerührten Lösung von 504 mg (1.0 mmol) Bis[2-(2-pyridinyl-κN)phenyl-κC]platin(II) in 200 ml Dichlormethan gefügt. Die Reaktionsmischung wurde weitere 20 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden 240 µl (5 mmol) Hydrazinhydrat und 100 ml Ethanol zugefügt und die Mischung wurde 2 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Einengen im Vakuum auf ein Volumen von 20 ml wurde die Lösung mit 200 ml Ethanol versetzt.

Anschließend wurde der mikrokristalline Niederschlag abfiltriert (P4), dreimal mit 20 ml Ethanol gewaschen und dann im Vakuum (60 °C, 10⁻⁴ mbar) getrocknet. Die Ausbeute - bei einer Reinheit von > 99.5% nach ¹H-NMR - betrug 501 mg entsprechend 87.5 %.

¹H-NMR (CD₂Cl₂): [ppm] = 8.91 (m, 3 H), 7.91 (m, 3 H), 7.83 (m, 3 H), 7.57 (m, 3 H), 7.43 (m, 3 H), 7.37 (m, 3 H), 7.09 (m, 3 H).

Beispiel 2: Bis[2-(2-pyridinyl-κN)(5-bromphenyl-κC)]platin(II)

783 mg (4.4 mmol) N-Brom-succinimid und 170 µl 48 Gew.-%ige HBr wurden unter Lichtausschluß zu einer gut gerührten Lösung von 504 mg (1.0 mmol) Bis[2-(2-pyridinyl-κN)phenyl-κC]platin(II) in 200 ml Dichlormethan gefügt. Die Reaktionsmischung wurde weitere 20 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden 240 µl (5 mmol) Hydrazinhydrat und 100 ml Ethanol zugefügt und die Mischung wurde 2 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Einengen im Vakuum auf ein Volumen von 20 ml wurde die Lösung mit 200 ml Ethanol versetzt. Anschließend wurde der mikrokristalline Niederschlag abfiltriert (P4), dreimal mit 20 ml Ethanol gewaschen und dann im Vakuum (60 °C, 10⁻⁴ mbar) getrocknet. Die Ausbeute - bei einer Reinheit von > 99.5% nach ¹H-NMR - betrug 613 mg entsprechend 92.7 %.

¹H-NMR (DMSO-d₆): [ppm] = 8.85 (m, 3 H), 7.93 (m, 3 H), 7.78 (m, 3 H), 7.52 (m, 3 H), 7.39 (m, 3 H), 7.35 (m, 3 H), 7.02 (m, 3 H).

Beispiel 3: Bis[2-(2-pyridinyl-κN)(5-bromphenyl-κC)]platin(II)

783 mg (4.4 mmol) N-Brom-succinimid und 170 µl 48 Gew.-%ige HBr wurden unter Lichtausschluß zu einer gut gerührten Lösung von 504 mg (1.0 mmol) Bis[2-(2-pyridinyl-κN)phenyl-κC]platin(II) in 200 ml Dichlormethan gefügt. Die Reaktionsmischung wurde weitere 20 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Einengen im Vakuum auf ein Volumen von

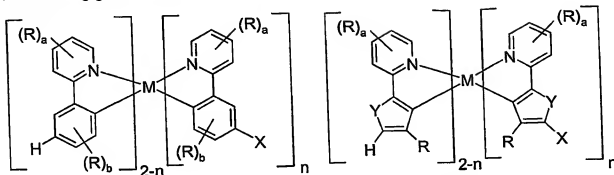
20 ml wurde die Lösung mit 200 ml Ethanol versetzt. Anschließend wurde der mikrokristalline Niederschlag abfiltriert (P4), dreimal mit 20 ml Ethanol gewaschen und dann im Vakuum (60 °C, 10^{-4} mbar) getrocknet. Die so erhaltene Platin(IV)-Verbindung wurde im Vakuum (ca. $5 \cdot 10^{-4}$ mbar) bei einer Temperatur von 380 bis 410 °C sublimiert, wobei das Produkt (die gewünschte Platin(II)-Verbindung) als Sublimat anfiel. Die Ausbeute - bei einer Reinheit von > 99.5% nach $^1\text{H-NMR}$ - betrug 569 mg entsprechend 86.0 %.

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6): [ppm] = 8.85 (m, 3 H), 7.93 (m, 3 H), 7.78 (m, 3 H), 7.52 (m, 3 H), 7.39 (m, 3 H), 7.35 (m, 3 H), 7.02 (m, 3 H).

Patentansprüche:

C02041WO

1. Verbindung gemäß Formel (1) und (2),

**Verbindungen (1)****Verbindungen (2)**

wobei die Symbole und Indizes folgende Bedeutung haben:

M Pd, Pt;

X Cl, Br, I;

Y O, S, Se, NR¹;

R ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten H, F, Cl, Br, I, NO₂, CN, eine geradkettige oder verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch -O-, -SiR¹₂-, -S-, -NR¹- oder -CONR¹- ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können, oder eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 4 bis 14 C-Atomen, die durch einen oder mehrere, nicht aromatische Reste R substituiert sein kann, wobei mehrere Substituenten R, sowohl am selben Ring als auch an den beiden unterschiedlichen Ringen zusammen wiederum ein weiteres aliphatisches oder aromatisches, mono- oder polycyclisches Ringsystem aufspannen können;

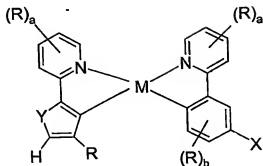
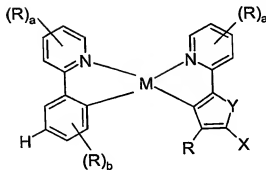
R¹ sind gleich oder verschieden bei jedem Auftreten H oder ein aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen;

a ist 0, 1, 2, 3 oder 4;

b ist 0, 1, 2 oder 3;

n ist 1 oder 2.

2. Verbindung gemäß Formel (1a) und (2a)

**Verbindungen (1a)****Verbindungen (2a)**

wobei die Symbole und Indizes folgende Bedeutung haben:

M Pd, Pt;

X Cl, Br, I;

Y O, S, Se, NR¹;

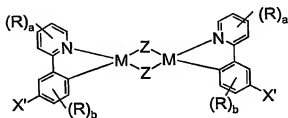
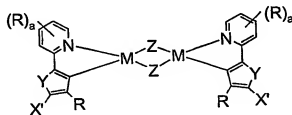
R ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten H, F, Cl, Br, I, NO₂, CN, eine geradkettige oder verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch -O-, -SiR¹₂-, -S-, -NR¹- oder -CONR¹- ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können, oder eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 4 bis 14 C-Atomen, die durch einen oder mehrere, nicht aromatische Reste R substituiert sein kann, wobei mehrere Substituenten R, sowohl am selben Ring als auch an den beiden unterschiedlichen Ringen zusammen wiederum ein weiteres aliphatisches oder aromatisches, mono- oder polycyclisches Ringsystem aufspannen können;

R¹ sind gleich oder verschieden bei jedem Auftreten H oder ein aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen;

a ist 0, 1, 2, 3 oder 4;

b ist 0, 1, 2 oder 3.

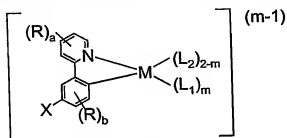
3. Verbindung gemäß Formel (3) und (4),

**Verbindungen (3)****Verbindungen (4)**

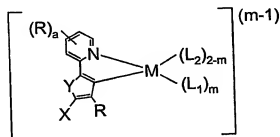
wobei die Symbole und Indizes folgende Bedeutung haben:

| | |
|----------------|--|
| M | Pd, Pt; |
| X' | H, Cl, Br oder I, mit der Maßgabe, daß pro Formel für mindestens ein X' gilt, daß es aus Cl, Br oder I ausgewählt ist; |
| Y | O, S, Se, NR ¹ ; |
| Z | ist gleich F, Cl, Br, I, O-R ¹ , S-R ¹ , N(R ¹) ₂ |
| R | ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten H, F, Cl, Br, I, NO ₂ , CN, eine geradkettige oder verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte CH ₂ -Gruppen durch -O-, -SiR ¹ ₂ -, -S-, -NR ¹ - oder -CONR ¹ - ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können, oder eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 4 bis 14 C-Atomen, die durch einen oder mehrere, nicht aromatische Reste R substituiert sein kann, wobei mehrere Substituenten R, sowohl am selben Ring als auch an den beiden unterschiedlichen Ringen zusammen wiederum ein weiteres aliphatisches oder aromatisches, mono- oder polycyclisches Ringsystem aufspannen können; |
| R ¹ | sind gleich oder verschieden bei jedem Auftreten H oder ein aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen; |
| a | ist 0, 1, 2, 3 oder 4; |
| b | ist 0, 1, 2 oder 3. |

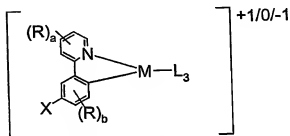
4. Verbindung gemäß Formel (5), (6), (7) und (8),



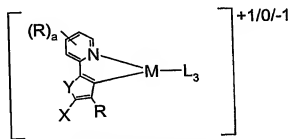
Verbindungen (5)



Verbindungen (6)



Verbindungen (7)



Verbindungen (8)

wobei die Symbole und Indizes folgende Bedeutung haben:

| | |
|---|-----------------------------|
| M | Pd, Pt; |
| X | Cl, Br, I; |
| Y | O, S, Se, NR ¹ ; |

- R ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten H, F, Cl, Br, I, NO₂, CN, eine geradkettige oder verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch -O-, -SiR¹₂-, -S-, -NR¹- oder -CONR¹- ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können, oder eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 4 bis 14 C-Atomen, die durch einen oder mehrere, nicht aromatische Reste R substituiert sein kann, wobei mehrere Substituenten R, sowohl am selben Ring als auch an den beiden unterschiedlichen Ringen zusammen wiederum ein weiteres aliphatisches oder aromatisches, mono- oder polycyclisches Ringsystem aufspannen können;
- R¹ sind gleich oder verschieden bei jedem Auftreten H oder ein aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen;
- L₁ ist ein neutraler, einzähniger Ligand;
- L₂ ist ein monoanionischer, einzähniger Ligand;
- L₃ ist ein neutraler oder mono- oder dianionischer zweizähniger Ligand;
- a ist 0, 1, 2, 3 oder 4;
- b ist 0, 1, 2 oder 3;
- m ist 0, 1 oder 2.

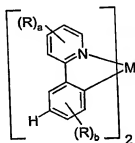
5. Verbindungen gemäß Anspruch 4 dadurch gekennzeichnet, daß L₁ für Kohlenmonoxid, Isonitril insbesondere *tert*-Butyl-isonitril, Cyclohexylisonitril, Adamantylisonitril, ein Amin, insbesondere Trimethylamin, Triethylamin, Morpholin, aliphatische, aromatische oder heteroaromatische Phosphine, insbesondere Trimethylphosphin, Tricyclohexylphosphin, Dicyclohexylphenylphosphin, Tri-*o*-tolyl-phosphin, Tri-*tert*-butylphosphin, Triphenylphosphin, Tris(pentafluorphenyl)phosphin oder Trifluorphosphin, Phosphite, insbesondere Trimethylphosphit, Triethylphosphit, Arsine, insbesondere Trifluorarsin, Trimethylarsin, Tricyclohexylarsin, Tri-*tert*-butylarsin, Triphenylarsin, Tris(pentafluorphenyl)arsin, Stibine, insbesondere Trifluorstibin, Trimethylstibin, Tricyclohexylstibin, Tri-*tert*-butylstibin, Triphenylstibin, Tris(pentafluorphenyl)stibin oder ein stickstoffhaltiger Heterocyclus, insbesondere Pyridin, Pyridazin, Pyrazin, Triazin, steht.

6. Verbindungen gemäß Anspruch 4 dadurch gekennzeichnet, daß L₂ ein Halogenid, insbesondere F, Cl, Br, I, oder Cyanid, Cyanat, Iso-cyanat, Thiocyanat, Iso-thiocyanat, ein Alkoholat, insbesondere Methanolat, Ethanolat, Propanolat, *iso*-Propanolat, *tert*-Butylat, Phenolat, ein Thioalkoholat, insbesondere Methanthiolat, Ethanthiolat, Propanthiolat, *iso*-Propanthiolat, *tert*-Thiobutylat, Thiophenolat, ein Amid, insbesondere Dimethylamid, Diethylamid, Di-*iso*-propylamid, ein Carboxylat, insbesondere Acetat, Trifluoracetat, Propionat, Benzoat oder ein anionischer stickstoffhaltiger Heterocyclus, insbesondere Morpholid, Pyrrolid, Imidazolid, Pyrazolid, ist.

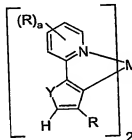
7. Verbindungen gemäß Anspruch 4 dadurch gekennzeichnet, daß L₃ ein Diamin, insbesondere Ethylendiamin, N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin, Propylendiamin,

N,N,N',N'-Tetramethylpropylendiamin, cis-, trans-Diaminocyclohexan, cis-, trans-N,N,N',N'-Tetramethyldiaminocyclohexan, Imine, insbesondere 2[(1-(Phenylimino)ethyl]pyridin, 2[(1-(2-Methylphenylimino)ethyl]pyridin, 2[(1-(2,6-Di-*iso*-propylphenylimino)ethyl]pyridin, 2[(1-(Methylimino)ethyl]pyridin, 2[(1-(ethylimino)ethyl]pyridin, 2[(1-(*iso*-Propylimino)ethyl]pyridin, 2[(1-(*tert*-Butylimino)ethyl]pyridin, Diimine, insbesondere 1,2-Bis(methylimino)ethan, 1,2-Bis(ethylimino)ethan, 1,2-Bis(*iso*-propylimino)ethan, 1,2-Bis(*tert*-butylimino)ethan, 2,3-Bis(methylimino)butan, 2,3-Bis(ethylimino)butan, 2,3-Bis(*iso*-propylimino)butan, 2,3-Bis(*tert*-butylimino)butan, 1,2-Bis(phenylimino)ethan, 1,2-Bis(2-methylphenylimino)ethan, 1,2-Bis(2,6-di-*iso*-propylphenylimino)ethan, 1,2-Bis(2,6-di-*tert*-butylphenylimino)ethan, 2,3-Bis(phenylimino)butan, 2,3-Bis(2-methylphenylimino)butan, 2,3-Bis(2,6-di-*iso*-propylphenylimino)butan, 2,3-Bis(2,6-di-*tert*-butylphenylimino)butan, Heterocylen enthaltend zwei Stickstoffatome, insbesondere B. 2,2'-Bipyridin, o-Phenanthrolin, Diphosphine, insbesondere Bis-diphenylphosphinomethan, Bis-diphenylphosphinoethan, Bis(diphenylphosphino)propan, Bis(dimethylphosphino)ethan, Bis(dimethylphosphino)propan, Bis(diethylphosphino)ethan, Bis(diethylphosphino)propan, Bis(di-*tert*-butylphosphino)ethan, Bis(di-*tert*-butylphosphino)propan, Bis(*tert*-butylphosphino)propan, 1,3-Diketonate abgeleitet von 1,3-Diketonen, insbesondere Acetylaceton, Benzoylaceton, 1,5-Diphenylacetylaceton, Dibenzolymethan, Bis(1,1,1-tri-fluoracetyl)methan, 3-Ketonate abgeleitet von 3-Ketoestern, insbesondere Acetessigsäureethylester, Carboxylate abgeleitet von Aminocarbonsäuren, insbesondere Pyridin-2-carbonsäure, Chinolin-2-carbonsäure, Glycin, Dimethylglycin, Alanin, Dimethylaminoalanin, Salicyliminate abgeleitet von Salicyliminen, insbesondere Methylsalicylimin, Ethylsalicylimin, Phenylsalicylimin, Dialkoholate abgeleitet von Dialkoholen, insbesondere Ethylenglykol, 1,3-Propylenglykol, Dithiolate abgeleitet von Dithiolen, insbesondere 1,2-Ethylendithiol, 1,3-Propylendithiol, Heteroarylborat, insbesondere Tetrakis(1-imidazolyl)borat, Tetrakis(1-pyrazolyl)borat, ist.

8. Verfahren zur Herstellung der Verbindungen definiert in Anspruch 1, durch Umsetzung der Verbindungen (9) bzw. (10),



Verbindungen (9)

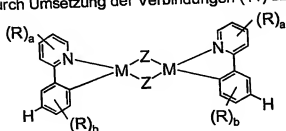


Verbindungen (10)

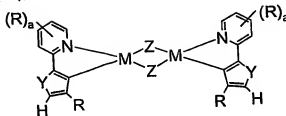
worin M und die Reste und Indizes Y, R, R', a, und b die in Anspruch 1 genannten Bedeutungen haben, mit Halogenierungsagenzien und nachfolgender Reduktion.

9. Verfahren zur Herstellung der Verbindungen definiert in Anspruch 3,

durch Umsetzung der Verbindungen (11) bzw. (12),



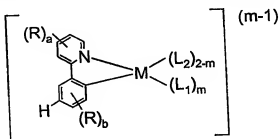
Verbindungen (11)



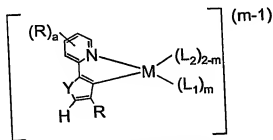
Verbindungen (12)

worin M und die Reste und Indizes Z, Y, R, R¹, a, und b die in Anspruch 3 genannten Bedeutungen haben, mit Halogenierungsagenzien und nachfolgender Reduktion.

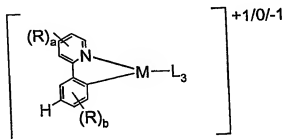
10. Verfahren zur Herstellung der Verbindungen definiert in Anspruch 4, durch Umsetzung der Verbindungen (13), (14), (15) bzw. (16),



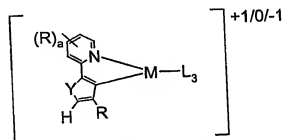
Verbindungen (13)



Verbindungen (14)



Verbindungen (15)



Verbindungen (16)

worin M und die Reste und Indizes L₁, L₂, L₃, Y, R, R¹, a, b und m die oben genannten Bedeutungen haben, mit Halogenierungsagenzien und nachfolgender Reduktion.

11. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 8 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß als Halogenierungsagens ein Halogen X₂ oder ein Interhalogen X-X und eine Base im molaren Verhältnis 1 : 1 bis 1 : 100 oder ein organischer Bromkomplex, wie Pyridiniumperbromid, und jeweils gegebenenfalls eine Lewis-Säure im molaren Verhältnis (Halogen zu Lewis-Säure) von 1 : 0,1 bis 1 : 0,0001 verwendet wird.

12. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 8 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß als Halogenierungsagens eine organische N-Hal-Verbindung verwendet wird.

13. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 8 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß als Halogenierungsagens organische O-Hal-Verbindungen und Halogene X_2 im molaren Verhältnis von 0.5 : 1 bis 1 : 1 verwendet werden.

14. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 8 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß ein stöchiometrisches Verhältnis der Halogenierungsagenzien gemäß den Ansprüchen 11 bis 13 - bezogen auf den Gehalt an aktivem Halogen - zu den Verbindungen (9), (10), (11), (12), (13), (14), (15) oder (16) von 2 : 1 verwendet wird.

15. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 8 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß ein stöchiometrisches Verhältnis der Halogenierungsagenzien gemäß den Ansprüchen 11 bis 13 - bezogen auf den Gehalt an aktivem Halogen - zu den Verbindungen (9), (10), (11), (12), (13), (14), (15) oder (16) von 3 : 1 bis 1000 : 1 verwendet wird.

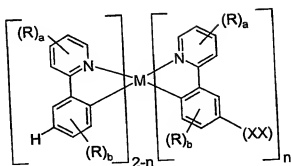
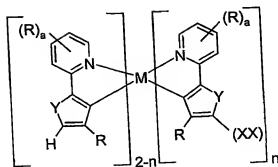
16. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 8 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass der Reaktionsmischung ein Reduktionsmittel im molaren Verhältnis von 1 : 1 bis 10000 : 1 bezogen auf die Verbindungen (9), (10), (11), (12), (13), (14), (15) oder (16) zugesetzt wird und der Zusatz dabei zeitgleich mit dem Zusatz der Halogenierungsagenzien (I), (II) bzw. (III) oder zeitlich verzögert zu diesem erfolgt.

17. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 8 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass als Reduktionsmittel Hydrazin(hydrat) bzw. dessen Salze, Hydroxylamin bzw. dessen Salze, Hydroxylamin-O-sulfonsäure und Hydrochinone, Alkalimetall- und Erdalkalimetallsulfite, Alkalimetall- und Erdalkalimetallidithionite, Alkali- und Erdalkalimetalle und ihre Amalgame und andere entsprechende Legierungen, Übergangsmetalle wie Mangan, Eisen, Nickel und Zink und Übergangsmetalllegierungen eingesetzt werden.

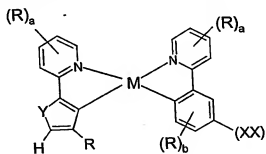
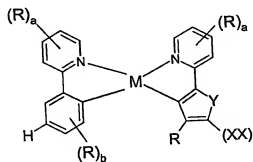
18. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 8 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Reduktion auch durch trockenes Erhitzen der intermediär gebildeten und in Substanz isolierten Palladium(IV)- bzw. Platin(VI)-Verbindungen im Vakuum erfolgt.

19. Verbindungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß ihre Reinheit (mittels $^1\text{H-NMR}$ bzw. HPLC bestimmt) mehr als 99% beträgt.

20. Konjugierte, teilkonjugierte oder nicht-konjugierte Polymere enthaltend eine oder mehrere Verbindungen der Formel (1') und/oder (2')

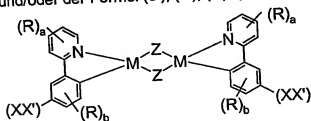
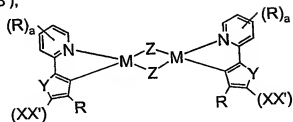
**Verbindungen (1')****Verbindungen (2')**

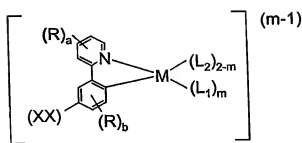
und/oder der Formel (1a') und/oder (2a')

**Verbindungen (1a')****Verbindungen (2a')**

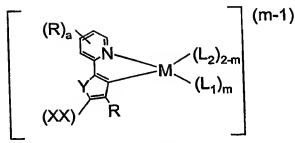
5

und/oder der Formel (3'), (4'), (5'), (6'), (7') und/oder (8'),

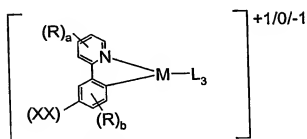
**Verbindungen (3')****Verbindungen (4')**



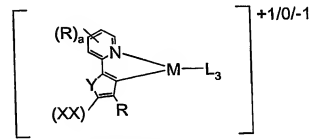
Verbindungen (5')



Verbindungen (6')



Verbindungen (7')



Verbindungen (8')

wobei die Symbole und Indizes folgende Bedeutung haben:

- | | | |
|----|----------------|--|
| | M | Pd, Pt; |
| 5 | Y | O, S, Se, NR ¹ ; |
| | R | ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten H, F, Cl, Br, I, NO ₂ , CN, eine geradkettige oder verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte CH ₂ -Gruppen durch -O-, -SiR ¹ ₂ -, -S-, -NR ¹ - oder -CONR ¹ - ersetzt sein können und wobei |
| 10 | | ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können, oder eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 4 bis 14 C-Atomen, die durch einen oder mehrere, nicht aromatische Reste R substituiert sein kann, wobei mehrere Substituenten R, sowohl am selben Ring als auch an den beiden unterschiedlichen Ringen zusammen wiederum ein weiteres aliphatisches oder aromatisches, mono- |
| 15 | | oder polycyclisches Ringsystem aufspannen können; |
| | R ¹ | sind gleich oder verschieden bei jedem Auftreten, H oder ein aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen; |
| | L ₁ | ist ein neutraler, einzähniger Ligand; |
| | L ₂ | ist ein monoanionischer, einzähniger Ligand; |
| 20 | L ₃ | ist ein neutraler oder mono- oder dianionischer zweizähniger Ligand; |
| | a | ist 0, 1, 2, 3 oder 4; |
| | b | ist 0, 1, 2 oder 3; |
| | m | ist 0, 1 oder 2; |
| | n | ist 1 oder 2; |
| 25 | (XX) | eine Bindung zum konjugierten, teilkonjugierten oder nicht-konjugierten Polymer darstellt; |

(XX') H oder eine Bindung zum konjugierten, teilkonjugierten oder nicht-konjugierten Polymer darstellt, aber pro Formel mindestens ein (XX') eine Bindung zum konjugierten, teilkonjugierten oder nicht-konjugierten Polymer darstellt.

21. Polymere gemäß Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß diese unter Verwendung einer oder mehrerer Verbindungen gemäß Formel (1), (1a), (2), (2a) und/oder (3) bis (8) definiert in den Ansprüchen 1 bis 4 erhalten wurden.

22. Polymere gemäß den Ansprüchen 20 und/oder 21, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer Wiederholeinheiten entnommen aus Polyfluorenen, Poly-spiroblfluorenen, Poly-para-phenylenen, Poly-carbazolen oder Polythiophenen enthält.

23. Polymere gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 20 bis 22, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer ein Homo- oder Copolymer ist.

24. Polymere gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 20 bis 23, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer in organischen Lösemitteln löslich ist.

25. Elektronisches Bauteil enthaltend mindestens eine Verbindung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4.

26. Elektronisches Bauteil enthaltend mindestens ein Polymer gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 20 bis 24.

27. Elektronisches Bauteil, dadurch gekennzeichnet, daß es sich um organische oder polymere Leuchtdioden (OLEDs oder PLEDs), organische integrierte Schaltungen (O-ICs), organische Feld-Effekt-Transistoren (OFETs), organische Dünnschichttransistoren (OTFTs), organische Solarzellen (O-SCs) oder auch organische Laserdioden (O-Laser) handelt.

International Application No.
PCT/EP 03/12279

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C07F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|---|-----------------------|
| X | WO 02 068435 A (COVION ORGANIC SEMICONDUCTORS ;BECKER HEINRICH (DE); SPREITZER HUB) 6 September 2002 (2002-09-06) cited in the application page 1, paragraph 2 | 27 |
| A | page 5, paragraph 5 -page 26, paragraph 1; claims 1-28 | 1-26 |
| A | EP 1 191 613 A (CANON KK) 27 March 2002 (2002-03-27) page 43, paragraph 189; claims 1,4; examples 91,93,106 | 1,25 |
| A | EP 1 238 981 A (CANON KK) 11 September 2002 (2002-09-11) examples 248,263-265,280,248 | 20 |

-/-

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the International filing date

*L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention.

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

*Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

g document member of the same patent family

Date of the actual completion of the International search

2 February 2004

Name and mailing address of the ISA
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Date of mailing of the international search report

13/02/2004

Authorized officer _____

Richter, H

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/EP 03/12279

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|--|-----------------------|
| A | <p>WO 02 15645 A (UNIV PRINCETON ;UNIV SOUTHERN CALIFORNIA (US); UNIVERSAL DISPLAY C) 21 February 2002 (2002-02-21) claims 3,29; figures 9F,9G</p> | 4,7 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

1st Application No

CT/EP 03/12279

| Patent document cited in search report | | Publication date | | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---|---------------------|----|----------------------------|---------------------|
| WO 02068435 | A | 06-09-2002 | DE | 10109027 A1 | 05-09-2002 |
| | | | WO | 02068435 A1 | 06-09-2002 |
| | | | EP | 1363923 A1 | 26-11-2003 |
| EP 1191613 | A | 27-03-2002 | JP | 2003146996 A | 21-05-2003 |
| | | | EP | 1191613 A2 | 27-03-2002 |
| | | | US | 2002064681 A1 | 30-05-2002 |
| EP 1238981 | A | 11-09-2002 | JP | 2002332291 A | 22-11-2002 |
| | | | CN | 1374315 A | 16-10-2002 |
| | | | EP | 1238981 A2 | 11-09-2002 |
| | | | US | 2003068535 A1 | 10-04-2003 |
| WO 0215645 | A | 21-02-2002 | AU | 8327401 A | 25-02-2002 |
| | | | CN | 1454448 T | 05-11-2003 |
| | | | EP | 1325671 A1 | 09-07-2003 |
| | | | WO | 0215645 A1 | 21-02-2002 |
| | | | US | 2002182441 A1 | 05-12-2002 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

neues Aktenzeichen

PCT/EP 03/12279

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C07F15/00

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RESEARCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C07F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|--|--------------------|
| X | WO 02 068435 A (COVION ORGANIC SEMICONDUCTORS ;BECKER HEINRICH (DE); SPREITZER HUB) 6. September 2002 (2002-09-06) in der Anmeldung erwähnt Seite 1, Absatz 2 | 27 |
| A | Seite 5, Absatz 5 -Seite 26, Absatz 1; Ansprüche 1-28 | 1-26 |
| A | EP 1 191 613 A (CANON KK) 27. März 2002 (2002-03-27) Seite 43, Absatz 189; Ansprüche 1,4; Beispiele 91,93,106 | 1,25 |
| A | EP 1 238 981 A (CANON KK) 11. September 2002 (2002-09-11) Beispiele 248,263-265,280,248 | 20 |
| | -/- | |

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie eingegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

2. Februar 2004

13/02/2004

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, P. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3018

Bevollmächtigter Bodeinsteller

Richter, H

INTERNATIONALES RECHERCHENBERICHT

males Aktenzeichen

PCT/EP 03/12279

| C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN | | |
|--|--|--------------------|
| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
| A | <p>WO 02 15645 A (UNIV PRINCETON ;UNIV SOUTHERN CALIFORNIA (US); UNIVERSAL DISPLAY C) 21. Februar 2002 (2002-02-21) Ansprüche 3,29; Abbildungen 9F,96</p> | 4,7 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

ales Aktenzeichen

PCT/EP 03/12279

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument | | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|---|---|-------------------------------|--|--|
| WO 02068435 | A | 06-09-2002 | DE 10109027 A1 WO 02068435 A1 EP 1363923 A1 | 05-09-2002 06-09-2002 26-11-2003 |
| EP 1191613 | A | 27-03-2002 | JP 2003146996 A EP 1191613 A2 US 2002064681 A1 | 21-05-2003 27-03-2002 30-05-2002 |
| EP 1238981 | A | 11-09-2002 | JP 2002332291 A CN 1374315 A EP 1238981 A2 US 2003068535 A1 | 22-11-2002 16-10-2002 11-09-2002 10-04-2003 |
| WO 0215645 | A | 21-02-2002 | AU 8327401 A CN 1454448 T EP 1325671 A1 WO 0215645 A1 US 2002182441 A1 | 25-02-2002 05-11-2003 09-07-2003 21-02-2002 05-12-2002 |